

JCS42 U.S. PRO
09/43/276
11/10/99



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Prepolymerzusammensetzung für Dämmsschäume.

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft eine Prepolymerzusammensetzung zur Erzeugung von Polyurethandämmsschäumen mit feuerhemmenden Eigenschaften aus Druckbehältern, welche aus einer Prepolymerkomponente mit wenigstens einem PU-Polymer mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 4 bis 20 Gew.-% und üblichen Zusatzstoffen sowie einer Treibgaskomponente besteht. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung von weichmachenden Phosphaten und Phosphonaten als feuerhemmendem Zusatz zu Prepolymerzusammensetzungen für die Herstellung von Druckdosen-Polyurethandämmsschäumen sowie Druckdosen mit einer solchen Prepolymerzusammensetzung zur Erzeugung von Polyurethandämmsschäumen.

Die erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzung dient zur Erzeugung von Polyurethandämmsschäumen, die vor allem zu Dämmzwecken durch Ausschäumen von Hohlräumen eingesetzt werden. Hauptsächliche Anwendungsgebiete sind das Bauwesen, aber auch technische Produkte, bei denen Hohlräume zur Vermeidung von Schwitzwassernestern verfüllt werden müssen. Soweit Einkomponenten-Polyurethanschäume angesprochen sind, werden diese durch Ausbringen der Prepolymerzusammensetzung aus Druckbehältern, beispielsweise Aerosoldosen, mit Hilfe von Treibmitteln an Ort und Stelle mit einem Raumgewicht von 10 bis 50 g/l ausgebracht und verarbeitet. 1K-Schäume sind feuchtigkeitshärtend, d. h. sie können allein mit Hilfe der in der Luft enthaltenden Feuchtigkeit aushärten.

Zweikomponenten-Polyurethanschäume benötigen zum Aus härten der Prepolymerzusammensetzung eine zweite hydroxylhaltige Komponente, in der Regel ein Polyol, das unmittelbar vor der Schaumbildung zugesetzt werden muß. Die Aushärtung kann durch Katalysatoren beschleunigt werden. Raumgewichte bei 2K-Schäumen liegen typischerweise bei 10 bis 100 g/l.

Übergangsformen zwischen 1K- und 2K-Schäumen sind möglich. In diesem Fall wird dem Prepolymer vor dem Ausbringen eine zur Umsetzung der Isocyanatgruppen nicht ausreichende Menge einer Hydroxylkomponente zugesetzt. Auch solche "1,5-K-Schäume" werden erfindungsgemäß erfaßt.

Herkömmliche Prepolymerzusammensetzungen für 1K- und 2K-Polyurethandämmsschäume enthalten eine Prepolymerkomponente, die einen Mindestgehalt an reaktiven NCO-Gruppen aufweisen. Das Prepolymer selbst ist ein Polymer geeigneter Viskosität mit endständigen NCO-Gruppen. Geeignete Isocyanate sind beispielsweise Isophorondiisocyanat, als IPDI bezeichnet, Tollylendi-isocyanat, auch als TDI bezeichnet, Diisocyanatotoluol, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, als NDI bezeichnet, Triisocyanatotri-methylmethan, 1,6-Diisocyanatohexan, als HDI bezeichnet, oder 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan in roher und reiner Form oder als Gemisch. Besonders gebräuchlich ist 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan, auch als MDI bezeichnet, das sowohl in roher Form (Roh-MDI) als auch in Form der reinen 2,4- und 4,4-Isomeren oder von deren Mischungen verwandt wird. Ebenso können die beiden gebräuchlichen TDI-Isomeren allein oder in Abmischung eingesetzt werden. Zur Herstellung der Prepolymerkomponente werden solche Isocyanate mit hydroxylgruppenhaltigen Polyethern, Polyestern oder mehrwertigen Alkoholen umgesetzt, wobei darauf geach-

tet wird, daß das Prepolymer eine für die Zusammensetzung geeignete Viskosität erhält.

In der Bauindustrie zum Einsatz kommende Dämmsschäume, sogenannte B2-Schäume, müssen den nationalen Vorschriften entsprechend feuerhemmend eingestellt sein. Dies geschieht herkömmlicherweise dadurch, daß den schaumbildenden Materialien feuerhemmende Substanzen zugesetzt werden, insbesondere chlor- oder bromhaltige organische Verbindungen. Besonders bekannt geworden sind Chlor- und Bromderivate von Diphenylether und Biphenyl, beispielsweise Pentabrombiphenylether und polychlorierte Biphenyle. Diese Stoffe sind, trotz ihrer hervorragenden feuerhemmenden Eigenschaften, aus toxikologischen Gründen in Verruf geraten. Soweit ihre Zulassung noch nicht erloschen ist, sind Auslauffristen vorgesehen. Hinzu kommt, daß Emballagen, die mit derartigen feuerhemmenden Stoffen belastete Schaumbildnerrückstände enthalten, kostenträchtigen Beschränkungen bei der Entsorgung unterliegen. Entsprechendes gilt für die fertigen Schäume, wenn sie nicht mehr gebraucht werden und beseitigt werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines PU-Polymer, das ohne die Verwendung der bisher verwandten chlor- und bromhaltigen organischen Materialien feuerhemmend eingestellt werden kann und damit in der Prepolymerkomponente halogenfrei ist.

Dieses Ziel wird mit einer Prepolymerzusammensetzung der eingangs bezeichneten Art erreicht, bei der die Prepolymerkomponente im wesentlichen halogenfrei ist und einen Gehalt von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Prepolymerkomponente, an weichmachenden Phosphaten und/oder Phosphonaten, aufweist.

4.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Phosphate und Phosphonate weisen die allgemeinen Formeln $O=P(OR)_3$ und $O=P(OR)_2R$ auf, worin R in ein und demselben Molekül verschiedene Bedeutungen haben kann und jeweils Alkyl, Aryl, Alkylaryl oder Aralkyl mit bis zu 10 C-Atomen bedeutet.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzungen ein PU-Prepolymer auf Basis von bekannten aliphatischen und aromatischen Polyisocyanaten und Polyesterpolyolen. Es hat sich gezeigt, daß gerade Polyesterpolyole einen nicht unerheblichen Beitrag zur feuerhemmenden Einstellung der erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzungen haben.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Prepolymerzusammensetzung werden übliche aliphatische und aromatische Polyisocyanate verwandt. Insbesondere werden dazu mehrfunktionelle Isocyanate mit dem Mittel 2 bis 4 Isocyanatgruppen eingesetzt, sowohl in monomerer als auch oligomerer Form. Wie eingangs festgehalten, sind diese Prepolymerzusammensetzungen selbst Reaktionsprodukte aus isocyanatgruppenhaltigen Monomeren oder Oligomeren und damit reaktiven Komponenten, insbesondere hydroxyfunktionellen Verbindungen. Als Ausgangs-Polyisocyanate kommen die eingangs genannten in Frage wie auch diejenigen, die beispielsweise in der DE-A-42 15 647 genannt sind.

Besonders geeignet für diese Prepolymerzusammensetzungen sind Isocyanat-Prepolymere auf Basis von HDI, MDI, TDI, NDI, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und IPDI. Die Isocyanat-Prepolymere können monomerarm oder im wesentlichen monomerfrei eingestellt sein.

Der NCO-Gehalt in der zum Einsatz kommenden Prepolymerkomponente liegt zwischen 4 und 20 Gew.-%, vor-

zugsweise zwischen 6 und 18 Gew.-% und insbesondere zwischen 7 und 13 Gew.-%.

Bei der Herstellung der Isocyanat-Prepolymere kommen hierfür übliche hydroxylgruppenhaltige Komponenten zum Einsatz, beispielsweise Polyether, Polyester oder auch modifizierte Pflanzenöle mit einer ausreichenden OH-Zahl, etwa im Bereich von 100 bis 300. Ricinusöl mit einer OH-Zahl von 160 ist geeignet, ebenso übliche Glykole, insbesondere Polyethylenglykole.

Besonders geeignet für erfindungsgemäße Zwecke sind Polyesterpolyole und native Polyhydroxyverbindungen, die mit den erfindungsgemäß zugesetzten weichmachenden Phosphaten und Phosphonaten eine synergistische Wirkung entfalten. Als Polyesterpolyole können solche auf Basis von Ethylenglykol oder Glycerin und aromatischen oder aliphatischen, vorzugsweise nativen, Polycarbonsäuren eingesetzt werden. Diese Polyesterpolyole können ganz oder teilweise Phosphor-modifiziert sein. Als geeignet haben sich Polyesterole auf der Basis von Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Addipinsäure mit Molekulargewichten von 1000 bis 2000 erwiesen, wobei die Polyolkomponente in der Regel von Glykolen, Glycerin und Butandiolen in monomerer oder oligomerer Form gestellt werden. Geeignet sind ferner Polyhydroxyverbindungen auf Basis aliphatischer Fettsäuren und geeignete Triglyceridderivate, wie sie im Handel erhältlich sind. Die bei der Ausbildung des Prepolymers zum Einsatz kommende Polyhydroxyverbindung sollte eine Hydroxyfunktionalität im Bereich von 2 bis 4 aufweisen.

Durch Zusatz einer geringen Menge an Polybutadien ist es möglich, die Gebrauchsfähigkeit der erzeugten Schäume zu verbessern und ein voll verschäumbares dimensionsstabiles Dämmmaterial zu erhalten. Das Poly-

butadien kann in Verbindung mit PU-Prepolymeren aus allen üblichen Isocyanaten eingesetzt werden, ist jedoch besonders vorteilhaft in Verbindung mit PU-Prepolymeren auf HDI- und MDI-Basis.

Als geeignete Polybutadiene können insbesondere flüssige Produkte eingesetzt werden, wie sie von der Firma Hüls AG mit einer Viskosität von wenigstens 500 mPa.s bei 20° C angeboten werden. Vorzugsweise beträgt die Viskosität wenigstens 2000 mPa.s bei 20° C und insbesondere etwa 3000 mPa.s bei 20° C. Besonders geeignet ist ein unter der Bezeichnung Polyöl 130 vertriebenes flüssiges Polybutadien mit etwa 75 % 1,4-cis-Doppelbindungen, etwa 24 % 1,4-trans-Doppelbindungen und etwa 1 % Vinyl-Doppelbindungen und einem Molekulargewicht (dampfdruckosmotisch) von etwa 3000. Der Gehalt an flüssigem Polybutadien beträgt erfindungsgemäß 0,01 bis 2 Gew.-% und vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Prepolymerkomponente, der es zugemischt wird.

Geeignete Polybutadiene sind ferner solche Produkte höheren Molekulargewichts, die der Prepolymerzusammensetzung in gelöster Form zugesetzt werden können oder darin in Lösung gebracht werden können. Außerdem können höher molekulare polymere Kohlenwasserstoffe verwandt werden, die Doppelbindungen enthalten.

Das Molekulargewicht geeigneter stabilisierender Zusätze beträgt zweckmäßigerweise 1000 bis 9000, insbesondere bis 5000.

Neben reinem (flüssigem) Polybutadien können auch Copolymeren von 1,3-Butadien mit anderen 1,3-Dienen verwandt werden, wie beispielsweise Isopren, 2,3-Dimethylbutadien und Piperylen, wie auch mit vinylaromatischen Verbindungen, etwa Styrol, α-Methylstyrol, Vinyltoluol und Divinylbenzol. Der

Gehalt an Comonomeren in den Copolymerisaten soll 50 Mol-% nicht überschreiten. Derartige Copolymerivate werden, sofern sie flüssig oder löslich sind, als unter die Bezeichnung "(flüssiges) Polybutadien" fallend angesehen.

Es wird angenommen, daß die dimensionsstabilisierende Wirkung des Polybutadiens auf dessen Fähigkeit zur Vernetzung in Gegenwart von Sauerstoff beruht.

Wird ein monomerreduziertes Prepolymer eingesetzt, ist dieses beispielsweise durch Entzug des Monomeren in einem Dünnschichtverdampfer erhältlich. Alternativ oder zusätzlich kann (verbliebenes) Isocyanatmonomer mit einem hydroxylgruppenhaltigen Polyether und/oder Polyester und/oder modifiziertes Pflanzenöl umgesetzt werden. Geeignete Pflanzenöle sind solche mit einer OH-Zahl von 100 bis 300, beispielsweise Ricinusöl mit einer OH-Zahl von etwa 160. Erfahrungsgemäß ist es ohne weiteres möglich, mit solcherart monomerreduzierten Prepolymerkomponenten stabile Schäume zu erzielen, sofern das Polybutadien zugesetzt wird. Als monomerarm wird eine Prepolymerzusammensetzung mit weniger als 10 % Monomer, insbesondere weniger als 5 % Monomer bezeichnet, als im wesentlichen monomerfrei eine solche mit weniger als 2, vorzugsweise weniger als 1 und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% Monomer, jeweils bezogen auf die Prepolymerkomponente, d. h. die in der Zusammensetzung vorliegende reaktive isocyanathaltige Komponente.

Das Prepolymer kann übliche Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Polysiloxane zur Zellregulierung, weitere übliche Flammenschutzmittel, Weichmacher, Katalysatoren, Viskositätsregulierer, Farbstoffe, rheologiesteurende Zusätze und dergleichen. Zweckmäßigerweise hat die Prepolymerzusammensetzung, d. h. das PU-Polymer einschließlich aller Zusätze

ohne Treibgase, eine Anfangs-Gebrauchsviskosität bei 20° C von 5000 bis 20000 mPa.s und vorzugsweise von 8000 bis 15000 mPa.s. Erfindungsgemäß liegt der Gehalt an NCO-Gruppen im PU-Prepolymer bei 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 6 bis 18 Gew.-% und insbesondere bei 7 bis 13 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Prepolymerkomponente.

Zur Erhöhung der feuerhemmenden Wirkung der mit der erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzung erzeugten Dämmsschäume kann es zweckmäßig sein, weitere flammhemmende Additive zuzusetzen, die auch in diesem Fall frei von Chlor und Brom sein sollten. Als besonders geeignet haben sich Melamin und Melaminderivate erwiesen, beispielsweise Melaminphosphat, Dimelaminophosphat und Melamincyanurat, sowie Cyandiamid, Dicyandiamid, Aluminiumtrihydrat, Ammoniumpolyphosphat, insbesondere in fein verkapselfter Form, ebenso roter Phosphor. Diese Mittel werden in fein verteilter Form oder als Emulsion zugesetzt. In der Regel ist ein Benetzungsmittel zur Stabilisierung der Prepolymerzusammensetzung ebenfalls erforderlich. Es können übliche Benetzungsmittel verwandt werden.

Die erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzung enthält insbesondere Propan, Butan und/oder Dimethylether als Treibgaskomponente. Als weitere Treibgase in der Komponente kommen Fluorkohlenwasserstoffe in Frage, die unter den in einem Druckbehälter herrschenden Druckbedingungen verflüssigbar sind, beispielsweise R 125, R 134a, R 143 und R 152a. Um den Anteil an brennbaren und halogenhaltigen Treibgasen niedrig zu halten, können weitere Gase zugesetzt werden, die unter den in der Druckdose herrschenden Druckbedingungen nicht kondensierbar sind, beispielsweise CO₂, N₂O oder N₂. Hiervon ist insbesondere CO₂ bevorzugt, da es sich z. T. in der Prepolymerkomponente lösen und dadurch zur Schaumbildung beitragen

kann, daneben aber auch als gutes Treibmittel wirkt. Wird auf Fluorhaltige Treibmittel verzichtet, wenn die ganze Prepolymerzusammensetzung halogenfrei eingestellt werden.

Der Treibgaskomponente der Prepolymerzusammensetzung macht zweckmäßigerweise 5 bis 40 Gew.-% aus. Der CO₂-Gehalt im Treibgas kann beispielsweise etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Treibgaskomponente, betragen. Der Gehalt an unter den herrschenden Druckbedingungen nicht kondensierbaren Gasen sollte so bemessen sein, daß das auf den Leerraum des Druckbehälters bezogene Volumen einen Druck von etwa 8 bis 10 bar ergibt, je nach der einschlägigen nationalen Vorschrift für Druckbehälter (Aerosoldosen). Der Leerraum des Druckbehälters ist der Raum, der von den nicht kondensier-ten Bestandteilen der Prepolymerzusammensetzung eingenommen wird.

Gegebenenfalls wird das flüssige Butadien der Prepolymerzusammensetzung in Lösung zusammen mit einem Emulgator - beispielsweise in einem Gewichtsverhältnis 80/20 - zugesetzt, vorzugsweise in Lösung mit einem hydroxylgruppenhaltigen Pflanzenöl, das geeignet ist, den Isocyanatgehalt des PU-Polymer zu steuern. Als hierfür besonders geeignet hat sich Ricinusöl mit einer OH-Zahl von 160 erwiesen, jedoch können beliebige andere hydroxylgruppenhaltige Pflanzenöle wie auch hydroxylgruppenhaltige Polyether und Polyester eingesetzt werden. Es handelt sich dabei um hydroxylgruppenhaltige Komponenten, wie sie üblicherweise bei der Formulierung von Prepolymerzusammensetzungen zur Modifizierung der Viskosität verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzungen können als 1K-, 1,5-K- und 2K-Polyurethanschäume eingesetzt werden. Bei 2K-Schäumen wird die zur Aus-

Die auf der Vorderseite aufgetragene Prepolymerzusammensetzung darf nicht aufgeöffnet werden, eine weitere Komponente ist bekannter Weise getrennt von der Prepolymerzusammensetzung gehalten und erst unmittelbar vor oder bei der Ausbringung zugesetzt. Die Verfahren hierzu sind vielfach beschrieben und dem Fachmann bekannt, ebenso dafür geeignete Zweikomponenten-Druckdosen mit einem separaten Behälter für die zweite Komponente.

Als zweite Komponente kommen insbesondere übliche Polyole in Frage, insbesondere Glykol, Glycerin und Butandiol. Zur Beschleunigung der Aushärtungsreaktion kann es zweckmäßig sein, dieser zweiten Komponente einen üblichen Katalysator zuzusetzen, beispielsweise Zinndioctoat, Kobaltnaphthenat und -octoat, Dibutyl-zinndilaurat, Metall-, insbesondere Eisenacetonylacetat, DABCOkristallin und N-Methyl-2-azanorbornan. Weitere Katalysatoren sind Triethylendiamin, Trimethylaminoethylpiperazin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyliminobispropylamin, Bis(dimethyl-aminopropyl)-N-isopropanolamin. Ferner geeignet sind heteroaromatische Amine, wie sie beispielsweise in der DE-A-42 15 647 genannt sind.

Die Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von weichmachenden Phosphaten und Phosphonaten, wie oben definiert, zur feuerhemmenden Einstellung von Polyurethandämmsschäumen. Die Erfindung betrifft ferner Druckdosen zur Ausbringung von Polyurethandämmsschäumen, die mit einer Prepolymerzusammensetzung und gegebenenfalls einer davon getrennten Polyolkomponente, wie vorstehend beschrieben, gefüllt sind.

Die erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzungen besitzen den Vorteil, daß sie im wesentlichen frei von Chlor und Brom hergestellt und dennoch feuerhemmend eingestellt werden können, ohne daß übliche

halogenhaltige Flammenschutzmittel zugesetzt werden müssen. Dies heißt, daß auf den Zusatz von Flammenschutzmitteln für B2-Schäume nach DIN 4102 weitgehend oder vollständig verzichtet werden kann. Falls erforderlich, können die Prepolymerzusammensetzungen auch im wesentlichen halogenfrei eingestellt werden, d. h. neben halogenhaltigen Flammenschutzmitteln kann auch auf Fluorkohlenwasserstoffe als Treibgase verzichtet werden. In diesem Fall ist es ausreichend, daß die Treibgaskomponente Propan, Butan, Dimethylether und/oder CO₂ enthält.

Es hat sich gezeigt, daß diese flammhemmenden Eigenschaften insbesondere den Trialkyl- und Triarylphosphaten und -phosphonaten zukommen. Genannt werden können Diphenylkresylphosphat, Triphenylphosphat, Triresylphosphat, Triethylphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethylethanphosphonat und dergleichen. Ferner können genannt werden 2-Ethylhexyl-diphenylphosphat und Phosphorsäure-1,3-phenylentraphenylester, welche unter den Bezeichnungen Posflex 362 und Fyroflex RDP im Handel erhältlich sind. Solche Phosphate und Phosphonate sind in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymer, in der Prepolymerzusammensetzung zugegen sein. Sie haben den Vorteil, daß sie das in der Prepolymerzusammensetzung austarierte Gleichgewicht aus Prepolymer, Treibmittel und Verdünnern nicht stören, sondern vielmehr stabilisieren, während herkömmliche halogenhaltige Flammenschutzmittel in dieses Gleichgewicht eingreifen und nur zu etwa 12 bis 14 Gew.-% zugegen sein können. Gleichzeitig haben sie weichmachende Funktion.

Die erfindungsgemäß Prepolymerzusammensetzung wird auf dem Fachmann an und für sich bekannte Weise hergestellt, wobei bei Verwendung von monomerarmem Prepolymer dieses als solches in den Druckbehälter gege-

ben wird oder dort entsteht. Dem Prepolymer wird dann ggf. das flüssige Polybutadien, etwa in Abmischung mit einem Tensid und emulgiert in einem hydroxyhaltigen Öl, beispielsweise Ricinusöl, zugesetzt. Das hydroxylhaltige Öl bzw. Ricinusöl dient gleichzeitig der Feineinstellung des NCO-Gehalts des Prepolymeren und der Herabsetzung des Monomergehalts. Anschließend werden die Zusatzstoffe, wie Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Katalysatoren, etc. zugesetzt, wonach der Druckbehälter (Aerosoldose) verschlossen und das Treibmittel aufgedrückt bzw. eingepreßt wird.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Zusammensetzungen erläutert.

Beispiele 1 und 2

Desmodur 44 V 20 L, ein Polyisocyanat mit 31,6 Gew.-% NCO-Gruppen der Firma Bayer, wird unter Schutzgas mit der Polyolkomponente versetzt. Der besteht aus Desmophen PU 578, einem Polyol mit der OH-Zahl 213, Ricinusöl mit einer OH-Zahl von 155, Diphenylkresylphosphat als Weichmacher und Flammhemmer (Disflamoll DPK) einem üblichen Polysiloxan zur Stabilisierung (Tegostab BF 2270, OH-Zahl 40) und einer 10 %igen Emulsion eines flüssigen Polybutadiens mit einem Molekulargewicht von etwa 3000 und einer Viskosität bei 20° C von 3000 mPa.s in Ricinusöl (Tego IMR 830 der Firma Goldschmidt; Gewichtsverhältnis Polybutadien/Emulgator 80/20). Als Katalysator wird Texacat DMDEE (2,2-Dimorpholinodiethylether) zugesetzt.

Bestandteil	Bsp. 1	Bsp. 2
Desmophen PU 1578	380	380
Disflamoll DPK	543	273
Fyroflex RDP	-	270
Tegostab BF 2270	20	20
Tego IMR 830 (10 %)*	50	50
Texacat DMDEE	7	7
Polyol-Mischung (Gew.-Teile)	1000	1000
Polyol-Mischung	275 g	275 g
Desmodur 44 V 20 L	385 g	385 g
R 134a	75 g	75 g
i-Butan	30 g	30 g
Dimethylether	35 g	35 g
Insgesamt	800 g	800 g
Gasanteil (Gew.-%)	18 %	18 %
NCO (Gew.-%)	15,6	15,6

Beispiele 3 bis 7

Erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzungen wurden nach folgenden Rezepturen analog zu den Beispielen 1 und 2 hergestellt. Die Zusammensetzungen ergeben einen feuerhemmenden Dämmsschaum mit guten Dämmeigenschaften.

Es bezeichnen Desmophen PU 1578 ein Polyesterpolyol auf Phtalsäure/Addipinsäure-Basis der OH-Zahl 213, Amgard V 82 ein Phosphor modifiziertes Polyol der OH-Zahl 205, Desmophen VPPU 1654 ein Polyol der OH-Zahl 110, Unichema VCN 90.243 eine Hydroxykomponente der OH-Zahl 107 auf Basis von Ethylenglykol-Addipaten und nativen Fettsäuren, Sovermol 1068 ein aliphatisches Triglycerit auf Sojaölbasis der OH-Zahl 190, Sovermol 1072 N ein aliphatisches fettchemisches Polyestertriol der OH-Zahl 100 und Ricinusöl ein solches der OH-Zahl 155. Das Treibgas ist die Mischung der Beispiele 1 und 2.

Bestandteile	Gew.-%Teile				
	3	4	5	6	7
Desmophen PU	280		200	300	223
Amgard V 82	100				
Desmophen VPPU		550		223	
Unichema VCN			200		
Sovermol 1068					100
Sovermol 1072/V					150
Ricinusöl			200		
Disflamoll	543	373	323	400	450
Tegostab BF 2270	20	20	20	20	20
Tego IMR 830 (10 %)	50	50	50	50	50
Texacat	7	7	7	7	7
Polyolkomp. 3/7	1000	1000	1000	1000	1000
Polyolkomp. 3/7	275 g	280 g	280 g	280 g	280 g
Desmodur 44 V 20 L	385 g	380 g	380 g	380 g	380 g
Treibgas	140 g	140 g	140 g	140 g	140 g
Gesamt	800 g	800 g	800 g	800 g	800 g
NCO (Gew.-%)	15,7	16,0	14,9	15,1	15,3

eine Polyhydroxyverbindung auf Basis von Ethylenglykoladdipat und dimeren Fettsäuren der Firma Unichema.

Bestandteil	Gew.-Teile				
	13	14	15	16	17
Desmophen PU	300	300	300	300	300
Disflammol DPK	468	468	468	468	468
Melamincyanwat	150				75
Securoc A 5 F		150			75
Cyandiamid			150		
Hostaflamen				150	
Tegostab BF 2270	20	20	20	20	20
Benetzungsmittel (BYK 160)	5	5	5	5	5
Tego IMR 830(10%)	50	50	50	50	50
Texacat DMDEE	7	7	7	7	7
Polykomp. 13/17	1000	1000	1000	1000	1000
Polykomp. 13/17	310 g	310 g	310 g	310 g	310 g
Desmodur 44 V 20 L	360 g	360 g	360 g	360 g	360 g
Treibgas	140 g	140 g	140 g	140 g	140 g
Gesamt	810 g	810 g	810 g	810 g	810 g
NCO (Gew.-%)	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5

Erfnungsgemäße Prepolymerzusammensetzungen wurden nach folgenden Rezepturen analog zu den Beispielen 1 und 2 hergestellt. Die Zusammensetzungen ergeben einen feuerhemmenden Dämmsschaum mit guten Dämmeigenschaften.

Es bezeichnen Securoc A 5 F ein Aluminiumtrihydrat und Hostaflamm AP 462 ein Ammoniumpolyphosphat in verkapselter Form bzw. an der Oberfläche funktionell modifiziert. Die Treibgasmischung ist die gleiche, wie in Beispiel 1 und 2.

Unter ständigem Rühren wird die gewünschte Menge des zuvor beschriebenen Gemisches in einen feuchtigkeitsfreien Druckbehälter gegeben und, gegebenenfalls

Bestandteil	Gew.-Teile				
	8	9	10	11	12
Desmophen PU	300	223	223	300	300
Amgard C 82				100	
Desmophen VPPU		200	200		
APP 200 B	200				
Priplast 3185				100	
Sovermol 1068			100		
Ricinusöl		100		200	
Disflamoll DPK	423		250		423
TKP		300			
TPP				423	
Fyroflex RDP		100			
Phosflex 362			150		
Tegostab BF 2270	20	20	20	20	20
Tego IMR 830 (10 %)	50	50	50	50	50
Textcat DMDEE	7	7	7	7	7
 Polyolkomp. 8/12	1000	1000	1000	1000	1000
 Polyolkomp. 8/12	275 g	300 g	280 g	280 g	270 g
Desmodur					
44 V 20 L	385 g	370 g	380 g	380 g	380 g
Treibgas	140 g	140 g	140 g	140 g	140 g
 Gesamt	800 g	810 g	800 g	800 g	790 g
NCO (Gew.-%)	14.9	14.3	15.1	14.9	14.5

Erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzungen wurden nach folgenden Rezepturen analog zu den Beispielen 1 und 2 hergestellt. Die Zusammensetzungen ergeben einen feuerhemmenden Dämmsschaum mit guten Dämmeigenschaften.

Als Weichmacher werden Diphenylkresylphosphat (Disflammol DPK), Trikresylphosphat (Disflammol DKP), Triphenylphosphat (20 %ig in DKP, Disflammol TPP), Dimethylmethanphosphonat (Amgard DMMP), Phosphorsäure-1,3-Phenylentetraphenylester (Fyroflex RDP) und 2-Ethylhexyldiphenylphosphat (Phosflex 362) eingesetzt. APP 200 B bezeichnet ein aromatisches Polyesterpolyol der Firma Union Carbide, Priplast 3185

unter Einbringung einer Patrone mit der zweiten Komponente, mit einem mit Ventil versehenen Dom verschlossen. Nach dem Verschließen wird eine abgestimmte Menge Treibgas aufgedrückt. Zweckmäßigerweise werden die einzelnen Komponente der Treibgasmischung nacheinander aufgedrückt und gegebenenfalls in einem zweiten Durchgang noch einmal aufgefüllt. Besonders geeignet ist eine Mischung aus 21,5 % i-Butan und 28,5 % Dimethylether und 50 % Fluorkohlenwasserstoff.

Nachstehend sind monomerreduziert eingestellte Prepolymerzusammensetzungen und Füllanteile für einen Druckbehälter mit einem Füllgrad von 75 % angegeben. Beide Zusammensetzungen ergeben einen Dämmsschaum mit guten Gebrauchseigenschaften.

Patentansprüche

1. Prepolymerzusammensetzung zur Erzeugung von Polyurethandämmsschäumen mit feuerhemmenden Eigenschaften aus Druckbehältern, welche aus einer Prepolymerkomponente mit wenigstens einem PU-Polymer mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 4 bis 20 Gew.-% und üblichen Zusatzstoffen, sowie einer Treibgaskomponente besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Prepolymerkomponente im wesentlichen halogenfrei ist und einen Gehalt von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Prepolymerkomponente, an weichmachenden Phosphaten und/oder Phosphonaten der Formeln $O=P(OR)_3$ und $O=P(OR)_2R$, worin in R, gleich oder verschieden, jeweils Alkyl, Aryl, Alkylaryl oder Aralkyl mit bis zu 10 C-Atomen bedeutet, aufweist.
2. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein PU-Polymer auf Basis von aliphatischen und aromatischen Polyisocyanaten und Polyesterpolyolen.
3. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat eines auf Basis von Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Tolylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat oder Dicyclohexylmethandiisocyanat ist.
4. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterpolyole ein Molekulargewicht von 1000 bis 2000 haben.

5. Prepolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterpolyole solche auf Basis vom Ethylenglykol oder Glycerin und aromatischen oder aliphatischen, vorzugsweise nativen, Polycarbonsäuren sind.
6. Prepolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterpolyole wenigstens teilweise Phosphor-modifiziert sind.
7. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Gehalt an flüssigem Polybutadien von 0,01 bis 2 Gew.-%.
8. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Polybutadien etwa 75 % 1,4-cis-Doppelbindungen, etwa 24 % 1,4-trans-Doppelbindungen und etwa 1 % Vinyl-Doppelbindungen enthält, ein Molekulargewicht, bestimmt durch Dampfdruckosmose, von etwa 3000 und eine Viskosität bei 20° C von etwa 3000 mPa.s hat.
9. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Treibgasgehalt von 5 bis 40 Gew.-%.
10. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibgaskomponente Propan, Butan und/oder Dimethylether enthält.
11. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibgaskomponente Fluorkohlenwasserstoff, insbesondere R 128, R 134a, R 143 und/oder R 152a, enthält.

12. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein flammhemmendes Additiv enthält, das frei von Chlor und Brom ist.
13. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das flammhemmende Additiv Melamin, Melaminicyannrat, Dimelaninphosphat, Melaminphosphat, Cyandiamid, Dicyandiamid, Aluminiumtrihydrat, Ammoniumpolyphosphat oder eine Mischung derselben ist.
14. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Anfangs-Gebrauchsviskosität des PU-Polymer bei 20° C von 5000 bis 20000 mPa.s.
15. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch eine Anfangs-Gebrauchsviskosität des PU-Polymer von 8000 bis 15000 mPa.s.
16. Verwendung von weichmachenden Phosphaten und Phosphonaten, wie in Anspruch 1 definiert, zur feuerhemmenden Einstellung von Polyurethandämm-schäumen.
17. Druckdose zur Ausbringung von 1K-Polyurethandämm-schäumen, gefüllt mit einer Prepolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15.